

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-110167

(P2002-110167A)

(43)公開日 平成14年4月12日(2002.4.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数39 OL (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2001-181459(P2001-181459)

(22)出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(31)優先権主張番号 60/232551

(32)優先日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 501240453

イリオン テクノロジー コーポレイショ  
ン

ILION TECHNOLOGY CO  
RPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10022  
-2523 ニューヨーク 第5 アヴェニュー  
721 スイート 31 エイ

(74)代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチオ化酸化物材料およびその製造方法

(57)【要約】

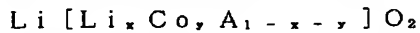
【課題】層状のリチウム／遷移金属酸化物カソード材料を開示し、多量のマンガンを置換して、競争的な電気化学的特性および良好な熱安全特性を具えた低コストのカソード材料を提供する。

【解決手段】本発明は、下記の一般式で表される、電気化学的電池にて使用される単相カソード材料に関する。

$Li [Li_x Co_y A_{1-x-y}] O_2$  (式中、Aは  $[Mn_z Ni_{1-z}]$  を表し、xは約0.00～約0.16の範囲の数値を表し、yは約0.1～約0.30の範囲の数値を表し、zは約0.40～約0.65の範囲の数値を表し、 $Li_x$  は前記構造体の遷移金属層に含まれる；および／または前記材料は約1.012より大きいc/a比を有する層状化R-3m結晶構造を含む。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式で表される、電気化学的電池にて使用される単相カソード材料。



(式中、Aは $[\text{Mn}_z\text{Ni}_{1-z}]$ を表し、xは約0.00～約0.16の範囲の数値を表し、yは約0.1～約0.30の範囲の数値を表し、zは約0.40～約0.65の範囲の数値を表し、 $\text{Li}_x$ は前記構造体の遷移金属層に含まれる。)

【請求項2】 前記材料が、約1.012より大きいc/a比を有する層状R-3m結晶構造を含んで構成されることを特徴とする請求項1記載の材料。

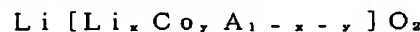
【請求項3】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表すことを特徴とする請求項1記載の材料。

【請求項4】 yは約0.16の数値を表すことを特徴とする請求項1記載の材料。

【請求項5】 zは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項1記載の材料。

【請求項6】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表し、yは約0.16の数値を表し、かつzは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項1記載の材料。

【請求項7】 下記的一般式で表される、電気化学的電池にて使用される単相カソード材料。



(式中、A $=[\text{Mn}_z\text{Ni}_{1-z}]$ を表し；xは約0.0～約0.16の範囲の数値を表し；yは約0.1～約0.30の範囲の数値を表し；zは約0.40～約0.65の範囲の数値を表し； $\text{Li}_x$ は前記構造体の遷移金属層に含まれ；および／または前記材料が、約1.012より大きいc/a比を有する層状R-3m結晶構造を含んで構成される。)

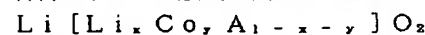
【請求項8】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表すことを特徴とする請求項7記載の材料。

【請求項9】 yは約0.16の数値を表すことを特徴とする請求項7記載の材料。

【請求項10】 zは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項7記載の材料。

【請求項11】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表し、yは約0.16の数値を表し、かつzは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項7記載の材料。

【請求項12】 電流コレクターおよび該電流コレクターに適用されるカソード活性材料を含んで構成される、電気化学的電池にて使用される電極であって、前記活性材料が下記的一般式で表される電極。



(式中、A $=[\text{Mn}_z\text{Ni}_{1-z}]$ を表し；xは約0.0～約0.16の範囲の数値を表し；yは約0.1～約0.30の範囲の数値を表し；zは約0.4～約0.65

の範囲の数値を表し；かつ $\text{Li}_x$ は前記構造体の遷移金属層に含まれる。)

【請求項13】 前記材料が、約1.012より大きいc/a比を有する層状R-3m結晶構造を含んで構成される請求項12記載の電極。

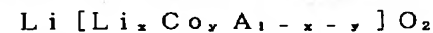
【請求項14】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表すことを特徴とする請求項12記載の電極。

【請求項15】 yは約0.16の数値を表すことを特徴とする請求項12記載の電極。

【請求項16】 zは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項12記載の電極。

【請求項17】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表し、yは約0.16の数値を表し、かつzは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項12記載の電極。

【請求項18】 電解液、アノード電極、かつカソード電極を含んで構成され、前記カソード電極が電流コレクターおよび該電流コレクターに適用されるカソード活性材料を含んでなる電気化学的電池であって、前記活性材料が下記的一般式で表される電気化学的電池。



(式中、A $=[\text{Mn}_z\text{Ni}_{1-z}]$ を表し；xは約0.0～約0.16の範囲の数値を表し；yは約0.1～約0.30の範囲の数値を表し；zは約0.4～約0.65の範囲の数値を表し； $\text{Li}_x$ は前記構造体の遷移金属層に含まれる。)

【請求項19】 前記材料が、約1.012のc/a比を有する層状R-3m結晶構造を含んで構成される請求項18記載の電気化学的電池。

【請求項20】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表すことを特徴とする請求項18記載の電気化学的電池。

【請求項21】 yは約0.16の数値を表すことを特徴とする請求項18記載の電気化学的電池。

【請求項22】 zは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項18記載の電気化学的電池。

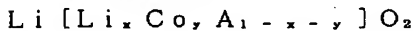
【請求項23】 xは約0.05～約0.10の範囲の数値を表し、yは約0.16の数値を表し、かつzは約0.50の数値を表すことを特徴とする請求項18記載の電気化学的電池。

【請求項24】 前記アノード電極がリチウムインターカレーションアノードを含んで構成される請求項18記載の電気化学的電池。

【請求項25】 前記電解液がリチウム塩を含む非水電解液を含んで構成される請求項18記載の電気化学的電池。

【請求項26】 下記的一般式で表される電気化学的電池にて使用される単相カソード材料を製造する方法であって、Ni、Mn、およびCo陽イオンの混合物を有する前駆体を調製し、該前駆体を化学量論的量のLi源と

混合し、得られた混合物を高温にて反応させることを含んで構成される方法。



(式中、 $A = [\text{Mn}_z\text{Ni}_{1-z}]$ を表し； $x$ は約0.0～約0.16の範囲の数値を表し； $y$ は約0.1～約0.30の範囲の数値を表し； $z$ は約0.4～約0.65の範囲の数値を表し；かつ $\text{Li}_x$ は前記構造体の遷移金属層に含まれ、および/または前記材料が、約1.012より大きい $c/a$ 比を有する層状 $R-3m$ 結晶構造を含んで構成される。)

【請求項27】 前駆体を供給する前記工程が混合された金属水酸化物を供給する工程を含む請求項26記載の方法。

【請求項28】 前駆体を供給する工程が、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、および $\text{Co}$ の混合物を含有する溶液の共沈から得られる混合金属水酸化物を供給する工程を含む請求項26記載の方法。

【請求項29】 前駆体を供給する工程が、一般式 $\text{M}_x\text{O}_y$ （式中、 $M$ は $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、および $\text{Co}$ の組み合わせを表す。）により表される混合金属酸化物を供給する工程を含む請求項26記載の方法。

【請求項30】 前駆体を供給する工程が、一般式 $\text{MO}$ （式中、 $M$ は $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、および $\text{Co}$ の組み合わせを表す。）により表される混合金属酸化物を供給する工程を含む請求項26記載の方法。

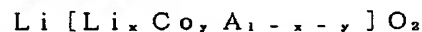
【請求項31】 前駆体を供給する工程が、一般式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （式中、 $M$ は $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、および $\text{Co}$ の組み合わせを表し、 $x$ は約1を表す。）により表される混合金属酸化物を供給する工程を含む請求項26記載の方法。

【請求項32】 前駆体を供給する工程が、該前駆体を酸素含有雰囲気中で約500℃～約1000℃の範囲の温度にて加熱する工程を含む請求項26記載の方法。

【請求項33】 前駆体を供給する工程が、該前駆体を酸素含有雰囲気中で約900℃～約1000℃の範囲の温度にて加熱する工程を含む請求項26記載の方法。

【請求項34】 高温における前記反応が少なくとも12時間実施される請求項26記載の方法。

【請求項35】 下記的一般式で表される電気化学的電池にて使用される単相カソード材料を製造する方法であって、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、および $\text{Li}$ を含む金属酸化物の粉末を混合し、該混合物をボールミルで粉砕して前駆体酸化物を得、該前駆体酸化物を加熱することを含んで構成される方法。



(式中、 $A = [\text{Mn}_z\text{Ni}_{1-z}]$ を表し； $x$ は約0.0～約0.16の範囲の数値を表し； $y$ は約0.1～約0.30の範囲の数値を表し； $z$ は約0.4～約0.65の範囲の数値を表し；かつ $\text{Li}_x$ は前記構造体の遷移金属層に含まれ、および/または前記材料が、約1.012より大きい $c/a$ 比を有する層状 $R-3m$ 結晶構造を

含んで構成される。)

【請求項36】 金属酸化物の粉末を混合する工程が、全リチウムおよび酸素量が最終のリチオ化酸化物材料に必要なほぼ化学量論値を有する程度の金属酸化物の粉末を混合する工程を含む請求項35記載の方法。

【請求項37】 前記前駆体酸化物を加熱する工程が酸素含有雰囲気中で約500℃～約1000℃の範囲の温度にて生じることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項38】 前記前駆体酸化物を加熱する工程が酸素含有雰囲気中で約900℃～約1000℃の範囲の温度にて生じることを特徴とする請求項35記載の方法。

【請求項39】 高温における前記反応が少なくとも12時間実施される請求項35記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、カソード材料として使用するための、充分に発達した層状結晶構造を有するリチオ化酸化物およびこのような酸化物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】再充電可能なリチウムバッテリーは高エネルギーおよび高出力密度、並びに長サイクル寿命のために商業的メリットがある。リチウムイオンバッテリー（即ち、アノードとして金属リチウムを使用しないバッテリー）はリチウムバッテリーに取って代わった。この理由は、アノードとしてリチウム金属を使用する場合、長いサイクルは問題があるからである。主な再充電可能なリチウムイオンバッテリーは、リチウム金属を含まない、例えば炭素またはスズ含有材料等のアノード材料を使用する。これにより、カソードは第1回の充電中において数百回以上の充電・放電サイクルの間に引き出すことができるリチウムを含む必要が生じる。リチウムイオンバッテリーが導入される前に、硫化物を含み、良くサイクルされる全ての材料をカソード用の候補に挙げた。リチウムイオンバッテリーの導入以来、材料の選択は実際上劇的に減少した。

【0003】再充電可能なリチウムイオンバッテリー用のカソードとして最も興味のあるのは、スピネル $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ （およびその変形）等のリチウム遷移金属酸化物および $\text{LiCoO}_2$ である。スピネル $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ は低コストであり、有害物質を含まない。しかし、その用途は限られている。その理由は、よくサイクルする材料の容量はほんの約115mAh/gであるからである。さらに、高温におけるサイクル（例えば55℃でのサイクル）中の容量の保持は充分ではない。 $\text{LiCoO}_2$ はよくサイクルし、約140mAh/gの容量を有するが、 $\text{Co}$ は毒性があり、高価である。 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ および $\text{LiCoO}_2$ に代わる見込みのあるものとしては $\text{LiNiO}_2$ 基材料である。ニッケルは毒性が低く、 $\text{Co}$ より毒性が低く、低

10

20

30

40

50

コクトである。さらに、電池内で $\text{LiNiO}_2$ は $\text{LiCoO}_2$ より可逆容量が大きい。

【0004】 $\text{LiNiO}_2$ および $\text{LiCoO}_2$ は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造(空間群 $R-3m$ )を有する層状材料である。層状材料はカソード用として興味ある材料である。この理由は、層状構造によりリチウムが素早く拡散されるからである。この構造では、酸素により8面体的に取り囲まれる遷移金属の層( $\text{MO}_2$ のシートとなる)がリチウム層中のリチウム陽イオンにより分離される。その一般式は $\text{LiMO}_2$ と表すことができる。本明細書 10 中、前記一般式は $\text{Li}[\text{M}]\text{O}_2$ または $\{\text{LiM}\}[\text{M}]\text{O}_2$ としばしば記載されるであろう。式中、 $[\text{M}]$ は遷移金属層中に残っている全ての陽イオンを表し、 $\{\text{M}\}$ はリチウム層中の非リチウム陽イオンを表す。多くの従来技術の $\text{LiNiO}_2$ 基材料では、リチウム層は部分的に遷移金属イオンで満たされている。例えば、ニッケルリッチの $\text{LiNiO}_2$ であり、これは $\{\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\}[\text{Ni}]\text{O}_2$ と記載できる。カソードの用途として特に見込みのあるのは、十分に層状化した材料である。すなわち、リチウムサイトに位置する 20 遷移金属Mが殆どあるいは全くない材料である。このような充分秩序立った構造はリチウムインターカレーションおよび脱インターカレーションが素早い。

【0005】長いサイクルの間、許容できる容量を保持する $\text{LiNiO}_2$ を調整するのは困難である。 $\text{LiNiO}_2$ 材料も一般に最初のサイクルにおいて不可逆な容量損失を来す。すなわち、最初の充電中に出るリチウムよりも、最初の放電中に再び入ることができるリチウムの方が少ない。不可逆容量が大きいことは実的な用途には望ましくない。容量保持が良好であることおよび不可逆容量が小さいことは十分に層状化した結晶構造に関連する。理想的に層状が発達した結晶構造は $c:a$ 比が大きく、リチウムサイトに位置しない遷移金属の量が少ない。しかし、実際は、 $\text{Li}$ 層サイトに $\text{Ni}$ をはんの少量 30 有するサンプルを調整することは困難である。リチウムサイトの $\text{Ni}$ 量は、X線回折データのリートベルト法の改良から見積もることができる。あるいは、Solid State Ionics 44(1990)87中でDahnらは、リチウムサイトの $\text{Ni}$ 濃度に敏感に関連するRファクターを規定している。Rは、 $R-3m$ 構造を有する層状材料の回折パターン101、006および102ピークの積分強度の比として規定される。多くの開示された従来技術は、リチウムサイトに位置しない $\text{Ni}$ 量が少ない $\text{LiNiO}_2$ 材料の調整方法を示している。すなわち、それらの技術は、R値が小さい $\text{LiNiO}_2$ 材料の調整を試みているが、これらの方法は問題を完全に解決した訳ではないか、あるいは経済的でない。

【0006】 $\text{LiNiO}_2$ 材料の別の基本的な問題は、この材料が過充電された場合に、すなわち、約60%よ 50

り非常に多くのニッケルが3+から4+の状態に酸化されるような電圧に充電された場合に、非常に反応性が高くなることである。大きい電池において過充電カソードはゆっくり分解し、この電池が環境に放出できるより多くの熱を発生する。このことは分解反応を加速し、最後にはバッテリーが爆発、発火、あるいはベントにより熱を逃がす。実際、大きなバッテリーでは $\text{LiNiO}_2$ をカソードとして使用できない。この理由は、これらにあっては熱を逃がそうとし、そのため危険だからである。

【0007】Solid State Ionics 69(1994)265中でDahnらは、充電した $\text{LiNiO}_2$ は、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ が非常に反応性の高い $\text{Ni}$ イオンを含んでいるので、危険であると記載している。このカソードは反応して、Solid State Ionics 109(1998)295中でAraiらが開示するようなロック塩型の $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ を形成する傾向にある。ロック塩構造では $\text{Ni}$ はより好ましい低い平均原子価状態にある。この反応は、電解液と反応可能な酸素の放出を伴う。

【0008】反応性が低いあるいは全くない材料をドーピングした $\text{LiNiO}_2$ は、反応性の $\text{Ni}^{4+}$ が希釈された材料になり得る。他の陽イオンで $\text{Ni}$ イオンを置換することにより、ある場合には電気化学的性能が改良されることを示す。1998年5月12日に発行された米国特許第5,750,288号(Rayovac)には $\text{Ni}$ の30%までを $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Sn}$ および $\text{Zn}$ の群から選択される非遷移金属元素で置換することにより、 $\text{LiNiO}_2$ を改変することが記載されている。J. Electrochem. Soc. 142(1995)4033のOhzukuらによる $\text{Al}$ を用いたドーピングにより、およびElectrochemical and Solid State Letter(1998)117のGaoらによる $\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}$ を用いたドーピングにより、置換によって $\text{LiNiO}_2$ 型材料の安全性がある程度改良されることを示している。

【0009】コバルトの分画を用いてニッケルを置換することにより(例えば、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ 、ここで、 $x$ は約0.2から0.3である。)、良好な電気化学的特性を有する材料になり得る。このような材料は例えばJ. Power Sources 43/44(1993)595のDelmasらにより記載されている。しかし、 $\text{LiNiO}_2$ に関連する安全性の問題は、完全には解決していない。このことは、1999年5月2~6日のシアトルで行われたElectrochemical Societyの第195回ミーティングのProceedings, Abstract 43のPaulsenおよびDahnに示されている。さらに、コバルトによるニッケルの置換は、 $\text{LiNiO}_2$ に比べて材料のコストが高くなる。

【0010】 $\text{LiNiO}_2$ 基化合物のドーパントとして

マンガンを使用することにより、有利になることが予想される。マンガンは安価で危険がないので、 $\text{LiNiO}_2$ 基カソードに多量のMnを使用することが、安全への配慮のみならず価格に対しても望まれることであろう。

【0011】 $\text{LiNiO}_2$ のNiをマンガンで置換することは、Solid State Ionics 57 (1992) 311中でDahnらにより記載されている。この報告によると、 $\text{LiNiO}_2$ はマンガンで置換され、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ になり、xの最大置換限度は、約0.5である。ここで、 $x > 0.5$ のとき、この材料は単相ではなく、ロック塩構造中に、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ および $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ を含む相混合物である。しかし、多量のマンガンを含む $\text{LiNiO}_2$ は、特に $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ は十分にサイクルできなかったと記載されている。

【0012】1993年11月23日に発行された米国特許第5,264,201(Dahnら)には $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ を製造する方法が記載されており、ここで、MはCo、Fe、Cr、Ti、MnまたはVであることができ、yは約0.2より小さい(ただし、MがCoのとき、yは約0.5より小さいという例外がある。)。この方法では、水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを実質的に含まない材料、および非置換 $\text{LiNiO}_2$ を超えてサイクル容量を改良した材料を提供することを意図する。しかし、この開示によると、改良されたサイクル容量はNiの20%までがCo、Fe、Cr、Ti、MnまたはVにより置換(あるいはCoに対しては50%まで置換)されたときのみ維持されると記載されており、置換量がより多い化合物の調整については開示がない。

【0013】1994年12月6日に発行された米国特許第5,370,948(マツタ)には、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中、xが0.05~0.45である。)を製造する方法が記載されている。Mnが50%までNiを置換している組成物が開示されているが、この組成物の結晶構造は充分には層状化されていない。このことは、この開示中にあるX線回折データにより証明されている。このデータは110ピークとして記載されている、63~66度2シータの領域に単一の回折ピークを示す。1より大きいc/a比を有する層状化斜方六面体化合物はこの領域に2つのピークを示す(六方晶系108および110ピーク)。さらに、この化合物は、Mn置換の量が増えると層状化が低下することが、より多量のMn置換(例えば40%Mn)を表すX線回折データから明らかである。40%のMn置換に対するデータで、第2の相(恐らく $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )の形成を示す証拠もある。

【0014】1997年5月6日に発行された米国特許第5,626,635(Matsushita)には、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 化合物(ここで、MはCoまた

はMnのいずれかである。)を製造する方法が記載されている。MはMnであり、yは0.3かそれより小さいと好ましい。この開示によると、30%より多いNiがMnにより置換されると、結晶成長は困難になり、第2リチウム電池のカソードとして使用される場合、材料はサイクルが悪化する。この材料を製造する方法が推薦する制限温度は600~800度である。この開示によると、Niに対して置換されたMnを含有する材料を800度を超えて加熱すると、結晶構造のLi部位に位置しないMnによって、無秩序となり、放電容量とサイクル寿命の悪化をもたらす。

【0015】1995年2月28日に発行された米国特許第5,393,622(Matsushita)には、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ここで、 $0 < x \leq 0.3$ および $1 \leq y \leq 1.3$ である。)を製造する方法が記載されている。この方法は、Li塩、Mn酸化物、または炭酸塩、およびNiの炭酸塩または水酸化物を使用した多段階固体状態反応であった。材料はリチウム量を変えて調整された。付加的なLi( $y > 1$ )を層状のMnをドーブした $\text{LiNiO}_2$ に挿入することを示している。しかし、0.3モル以下のMnを結晶構造に導入できることが観察された。xが0.3より大きいとき、結晶性が低下することが観察され、xが0.4のとき、第2の相の形成を表すMnスピネルピークがX線回折データに表われた。xが0.3まで対応した材料は約1.010のc/a( $=c_{hkl}/(24^\circ \cdot a_{hkl})$ )比を有する層状相であり、 $c_{hkl}$ 軸は一般に「14.15<c<14.24オングストロームである」。すなわち、ここで開示される本発明により達成された程、充分には層状化されていない。

【0016】2000年4月4日に発行された米国特許第6,045,771(Fuji Chemical Industry Co.)には、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ここで、MはAl、Fe、Co、MnおよびMgからなる群から選択される1の元素を表し、 $x = x_1 + x_2$ 、 $0 < x_1 \leq 0.2$ 、 $0 < x_2 \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.3$ す。)の製造方法が開示されている。開示された化合物には $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ここで、xは0.4までである。)が含まれるが、Mnの量が増加すると、容量の増加が徐々になくなる。

【0017】さらに、日本特許第JP3047693およびJP3042128(マツシマ)には、特別な方法で製造された $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の材料から構成されるバッテリーを開示している。しかし、Mn量が0.3を超えた場合に、容量が非常に減少する。したがって、 $0 < x < 0.3$ の組成が好ましい。

【0018】欧州特許出願EP0 918 041(富士薬品工業(株))には、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{x_1}\text{M}_{x_2}\text{O}_2$ の材料が開示されている(ここで、0.

10

20

30

40

50

$9 \leq y \leq 1.3$ ,  $0 < x \leq 0.5$ ,  $0 < x_1 < 0.5$ ,  $x_1 + x_2 = x$  であり、MがMnのとき  $0 < x_2 \leq 0.3$  である。)。Mnを含有した1種の材料のみが開示されており、このとき、ここで、 $x_2 = 0.05$  である。さらに、欧州特許出願EP0944 125には、Ni、Co、およびMnの組み合わせを含むリチウム金属化合物の酸化物を開示している。記載された全ての化合物は、少なくとも49%のNi (Ni+Co+Mn全体に対する百分率として)、および最大40%のMn (Ni+Co+Mn全体に対する百分率として)を含む。

【0019】さらに、Ni、Co、Mnの組み合わせは、欧州特許出願EP0 782 206 (Japan Storage Battery Company) に開示されている。しかし、Mnの量が30%を超えた場合に (Ni+Co+Mn全体に対する百分率として)、バッテリーの容量に著しい減少が見られた。したがって、好ましい組成は、Mnが30%より少ない場合である。また、Alの添加は、温度安全特性を向上するのに好ましいと考えられた。

【0020】要するに、多量のMnをLiNiO<sub>2</sub>に置換することにより可能な利点は、従来技術においてしばしば議論されたが、多量のMnを置換した材料が、許容される電気化学的特性を示すということは示されていない。このことは、一般に、結晶構造の層特性が低いこと、あるいはマンガンが多いLiNiO<sub>2</sub>には、多層混合物に層分離する傾向があることに関係し得る。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、充分に発達した層状結晶構造を有するリチオ化酸化物材料を提供し、上記問題の少なくとも幾つかを低減あるいは克服し、あるいは有益な代替物を具えた開示物を提供することにある。

【0022】本発明の他の目的は、単に例示として挙げられた以下の開示から明らかになるであろう。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明の単相カソード材料は、Li [Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>A<sub>1-x-y</sub>]O<sub>2</sub> (式中、A=[Mn<sub>z</sub>Ni<sub>1-z</sub>]を表し、 $0.4 \leq z \leq 0.65$ ,  $0 < x \leq 0.16$ , および  $0.1 \leq y \leq 0.30$  である。)の組成であり、付加的なリチウムxが前記構造体の遷移金属層に含まれる。好ましくは、前記材料は、1.012より大きいc/a比を有する単相の充分に発達した層状R-3m結晶構造である (ここで、この比は、 $C_{hkl}/24^{1/2}a_{hkl}$  である)。

【0024】好ましくは、 $0.05 \leq x \leq 0.10$ , yは約0.16であり、zは約0.50である。

【0025】本発明は、以下の組成の材料を製造する方法であり、その組成は、Li [Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>A<sub>1-x-y</sub>]O<sub>2</sub> (式中、A=[Mn<sub>z</sub>Ni<sub>1-z</sub>]を表し、 $0.4 \leq z \leq 0.65$ ,  $0 \leq x \leq 0.16$ , および  $0.1 \leq y \leq 0.30$ ) であり、前記材料は1.012より

り大きいc/a比を有する単相の、充分に発達した層状のR-3m結晶構造であり (ここで、この比は、 $C_{hkl}/24^{1/2}a_{hkl}$  である。)、付加的なリチウムxが前記構造体の遷移金属層に含まれ、その方法は、Ni、Mn、およびCoを含む金属陽イオンの混合物を有する前駆体を調製し、該前駆体を化学量論量のLi源と混合し、得られた混合物を高温にて反応させることを含んで構成される。好ましくは、前記前駆体が、酸素含有雰囲気中でほぼ500℃~1000℃の範囲の温度にて加熱される。また、この温度は、ほぼ900℃~1000℃の範囲の温度が好ましく、少なくとも12時間が好ましい。

【0026】好ましくは、前記前駆体は金属水酸化物の混合物である。

【0027】好ましくは、前記金属水酸化物の混合物は、Ni、Mn、およびCoを含有する溶液から共沈により得られる。

【0028】あるいは、前記前駆体は、M<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (式中、MはNi、Mn、およびCoの組み合わせを表す。)により表される金属酸化物の混合物である。

【0029】好ましくは、前記M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、金属水酸化物の混合物から調製される。あるいは、前記前駆体は、MO (式中、MはNi、Mn、およびCoの組み合わせを表す。)により表される金属酸化物の混合物である。

【0030】好ましくは、金属酸化物の混合物であるMOは、金属水酸化物の混合物から調製される。

【0031】あるいは、前記金属前駆体の混合物は、Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> (式中、MはNi、Mn、およびCoの組み合わせを表し、xは約1を表す。)により表される金属酸化物の混合物である。好ましくは、リチウム源は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>である。

【0032】本発明は、以下の組成の材料を製造する方法であり、その組成は、Li [Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>A<sub>1-x-y</sub>]O<sub>2</sub> (式中、A=[Mn<sub>z</sub>Ni<sub>1-z</sub>]を表し、 $0.4 \leq z \leq 0.65$ ,  $0 < x \leq 0.16$ , および  $0.1 \leq y \leq 0.30$ ) であり、前記材料は1.012より大きいc/a比を有する単相の、充分に発達した層状のR-3m結晶構造であり (ここで、この比は、 $C_{hkl}/24^{1/2}a_{hkl}$  である。)、付加的なリチウムxが前記構造体の遷移金属層に含まれ、その方法は、金属酸化物の粉末を混合し、前記金属酸化物は、Ni、Mn、Coおよびリチウムを含み、前記混合物をボールミルで粉碎し、前駆体酸化物を製造し、前記前駆体酸化物を加熱することを含んで構成される。

【0033】好ましくは、前記金属酸化物は、リチウムと酸素の全量が、最終的なリチオ化酸化物材料中に要求される化学量論量にほぼなるように選択される。

【0034】さらに好ましくは、前記前駆体酸化物の加熱、あるいは前記混合物の反応が、酸素含有雰囲気中でほぼ500℃~1000℃の範囲の温度にてなされる。



【0035】好ましくは、この温度は、ほぼ900℃～1000℃の範囲内であり、好ましくは、少なくとも12時間行われる。

【0036】さらに、本発明は、層状結晶構造を有するリチオ化酸化物材料の製造方法であり、これらは、上記のようなものであり、また、以下の実施例や図面に示されている。

【0037】さらに、本発明は、層状結晶構造を有するリチオ化酸化物材料を提供し、これらは、上記のようなものであり、また、以下の実施例や図面に示されている。さらに、本発明は、第二リチウムイオン電気化学的電池にて使用するためのカソードを提供し、前記カソードは、活性材料として、上記のようなリチオ化酸化物材料を含む。

【0038】さらに、本発明は、リチウムインターカレーションアノード、リチウム塩を含む適当な非水性電解液、活性材料として記載のようなリチオ化酸化物材料を含むカソード、およびアノードとカソードとの間のセパレータを有する第二リチウムイオン電気化学的電池を提供する。

【0039】さらに、本発明は、カソードおよび/または第二リチウムイオン電気化学的電池の製造において記載したリチオ化酸化物材料の使用を提供する。

【0040】本発明の他の観点は、例示としてのみ挙げられた以下の記載や図面から明らかになるであろう。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明は、数多くの種々の態様で具体化することが可能であるが、発明の理解のために開示した図面および明細書に記載した特定の態様によっては、本発明は限定されるものではない。

【0042】本発明は、層状のリチウム／遷移金属酸化物カソード材料を開示しており、多量のマンガン置換して、競争的な電気化学的特性および良好な熱安全特性を具えた低コストのカソード材料を提供する。

【0043】発明品の材料は、十分に層状化しており、リチウム部位に少量の遷移金属が誤配置されており、

1. 012より大きい高c:a比を有する。前記c:a比は、六方晶系格子定数aで割った六方晶系格子定数cの比を $24^{1/2}$ で割ったものとして規定される。高c:a比は、小さい斜方六面体角αに相当する。

【0044】本発明の材料は、 $Li[Mn_zNi_{1-z}]O_2$ の組成に基づいている。本発明の重要な観点は、製造コストを下げるためと、良好な熱安全特性を達成するために、zができる限り大きいことであり、好ましくは、少なくとも0.4より大きいことである。しかし、従来技術は、一貫して、第二リチウム電池におけるカソード活性材料として使用した場合に、 $z \geq 0.4$ の材料の電気化学的特性について開示している。特に、 $z < 0.4$ の場合の組成と比較した場合に、容量が低下し、サイクル安定性が劣る。これらの問題は、本発

明の以下の観点により解消される。

【0045】本発明によると、 $Li[Mn_zNi_{1-z}]O_2$  ( $z \geq 0.4$ )において、マンガンによるニッケルの置換により、付加的なリチウムを材料の結晶構造に導入することが可能になる。付加的なリチウムは、遷移金属層陽イオン部位にドーピングされ、 $Li[Li_xMn_zNi_{1-x-z}]O_2$ の組成の材料が得られる。付加的なリチウムの量は本発明の実施例で説明したように変更することができる。これらの材料の遷移金属層のリチウムの役割は、十分に発達した層状構造を安定化して、リチウム層に位置する遷移金属陽イオンを保持する傾向を少なくすることである。これは、リチウム層に遷移金属が誤って位置する駆動力が部位エントロピーからの働きであるためである。化学量論的に、十分に秩序立った $Li[M]O_2$ の材料では、あるLiとMとが部位を交換する場合、部位エントロピーに大きな利得がある。この効果は、陽イオン混合と呼ばれる。この材料が過剰のLiを有する場合には、その理想的な配置は、 $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$ である。MがLi部位

20 を占める場合、 $\{Li_{1-x}, M_x\}[Li_{1-x}, M_{1-x}]O_2$ をもたらす部位利得は、非常に減少する。本発明の材料では、遷移金属層への付加的なリチウムのドーピングにより、リチウム層の遷移金属量が非常に少ないカソードとなり、良好な電気化学的特性が得られる。また、リチウムは反応性 $Ni^{4+}$ を希釈するのに役立ち、したがって、熱安全特性はさらに改良される。

【0046】より良好な層構造を有する相を得るために、付加的なリチウムを構造体に組み入れる利益についても、選択的な方法において説明することができる。 $LiMO_2$ 材料( $LiCrO_2$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiTiO_2$ )を観察すると、遷移金属陽イオンがリチウムより非常に小さいイオン半径を有する場合、相は十分に発達する傾向にある。互いに半径が大きくなる程、十分に層状化した相を作ることがより困難になる。例えば3価のマンガン

30 を有する純粋な $LiMnO_2$ は、層状化構造において、熱力学的に安定である。一方、リチウムを $LiMnO_2$ に添加することにより、層状構造において常に結晶化する $LiMnO_2$ （そうでなければ、 $Li[Li_{1/3}, Mn_{2/3}]O_2$ として知られている）になる。このことは、4価のマンガンのイオン半径がリチウムのイオン半径よりもずっと小さいという事実により説明できる。また、 $1/3 Li^+$ および $2/3 Mn^{4+}$ の平均イオン半径は、リチウムのイオン半径より依然かなり小さい。したがって、層状構造を安定化する。

【0047】Liを遷移金属に直接ドーピングするという概念は、 $LiNiO_2$ に対する研究ではない。 $Li[Li_{1/3}, Ni_{2/3}]O_2$ （ここで、Niは4価である。）の相は、極端な酸化条件下で調製できる。しかし、高温では安定ではなく、あるいは、酸素分圧を下げ

る。付加的なリチウムはCoにドーピングすることができ、化学量論的な $Li_{1+y}Co_{1-y}O_2$ を有する相になる。しかし、この場合、このドーピングは有利ではない。ドーピングされない $LiCoO_2$ は完全な層構造 $Li[Co]O_2$ を有するが、リチウムが多い層 $Li_{1+x}Co_{1-x}O_2$ は多量の陽イオン混合を有する $Li_{1-y}Co_y[Li_{1+y}Co_{1-x-y}]O_2$ 材料になる。

【0048】 $LiNiO_2$ に基づく材料において遷移金属層を変えるために、従来技術において記載された他のドーパントと比べると、リチウムのドーピングには別の利点がある。リチウムは非常に軽い元素である。多くの電池への応用では、質量エネルギー密度あるいは容量に関心がある。 $LiNiO_2$ におけるNiに対するAlおよび $Mg_{1/2}Ti_{1/2}$ 等のドーパントは電気化学的に不活性である。これらは、バッテリーのカソードを充電および放電する間に原子価状態を変えない。これらの役割は、サイクルの間の容量保持性および安全性を向上させることである。本発明では、同様の目的に対してリチウムを使用する。しかし、リチウムをドーピングした後、最終材料は、より重い元素をドーピングした $LiNiO_2$ と比較して、Niあたりの分子量が小さい。したがって、(遷移金属の原子価状態について)同様に放電に対して、リチウムドーピング材料は、より大きい重量放電容量を有する。

【0049】本発明の材料の付加的なLi量xは、遷移金属層のリチウムの記載の利点を得るためには、少なくとも0.03である必要がある。しかし、材料の理論的な容量は遷移金属層におけるリチウムドーピング量が増えるのに伴って減少する。好ましい、過剰のリチウムは、0.05~0.10の範囲である。

【0050】本発明の別の観点によると、Coを添加することにより、従来技術の材料に関する層状構造の改良に貢献する為に、遷移金属層に付加的なリチウムを保持するという利点が高まる。Coはまた電子導電性および層状相におけるイオン拡散を改良することが知られている。これは、付加的な利点である。組成 $Li[Li_xCo_y(Mn_zNi_{1-x-z})_{1-x-y}]O_2$ のCoの量yは、0.05と小さい。しかし、本発明の利点を得るためには、好ましくは、 $y \geq 0.1$ である。一方、Coは、高価であり、有害であるので、 $y > 0.3$ は、本発明の材料のコストおよび安全性の利点を非常に減少させる。

【0051】実際、純粋な酸化物、水酸化物、または炭酸塩(例えば $Mn_2O_3$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Co_3O_4$ )等の前駆体から直接固体状態反応により $Li[Li_xCo_y(Mn_zNi_{1-x-z})_{1-x-y}]O_2$ の固溶体を調製することは非常に困難である。このような調製法では、完了までに、非常に反応時間が長く、非常に高温であることが必

要であろう。また、得られたカソードは、サイクル特性が非常に劣る。この調製法は、原子スケールでいろいろな陽イオンが良好に混合できる方法を使用して良好に行うことができる。このような方法は、沈殿、乾燥、または溶解した遷移金属塩(水酸化物、炭酸塩、オキサレート等)の混合物のゲル化、および文献で知る他の方法を含む。このような方法は「ソフトケミカル」ルートと呼ばれる。本発明の材料の好ましい調製法は、混合された水酸化物の共沈である。この理由は、マイクロ構造の制御が可能だからである。混合された水酸化物は、次に、加熱工程でリチウム源(例えば $Li_2CO_3$ )と焼結される。

【0052】あるいは、十分に結晶化した $Li[Li_xCo_y(Mn_zNi_{1-x-z})_{1-x-y}]O_2$ をリチウム源および混合された酸化物を使用して固体状態反応により調製できる。この混合された酸化物は、ロック塩構造MOあるいはスピネル構造 $M_2O_4$ を有しており、固体状態反応により、または混合された水酸化物から、または、ソフトケミカルルートにより調製される他の前駆体から調製できる。

【0053】本発明の別の態様では、十分に層状化した材料は、高エネルギーボールミル工程にて調製した前駆体を焼結することにより得ることができる。従来の工程では、ボールミルによりMOまたは $M_2O_4$ の酸化物の混合物中で遷移金属前駆体を調製する。その後、遷移金属前駆体は、リチウム源、典型的にはリチウム塩と混合され、最終焼結工程が行われる。別の従来の方法では、遷移金属前駆体をリチウム塩とボールミルで粉碎し、その後で焼結する。これらの従来の方法では、焼結される前駆体は正しい原子価状態の陽イオンを持つようにはならない。別のアプローチとしては、正しい遷移金属酸化状態の前駆体となる材料と充分に混合されたリチウムをボールミルし、その後焼結する。この方法によると、リチウム部位に誤配置された少量の遷移金属イオンを有する高層状化相に対する最終平衡が、焼結の間により早く、より効果的に達成される。これは、一般にMが遷移金属およびリチウムを含む化学量論量のMOの「ロック塩」を有するリチウム遷移金属酸化物の混合物をボールミルすることにより達成できる。層状化相 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$  および  $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$  および  $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$  および Al をドーピングした  $LiMnO_2$  および  $LiMnO_2$  は、一般式MOを有する秩序立った陽イオンロック塩型の酸化物として記載できる。Mは付加的に、Li、Ti、Mn、Ni、Fe、Co、Alおよび/またはMgからなる。種々の型のロック塩前駆体 $LiMO_2$ の混合物を使用することにより、無秩序なロック塩層の所望の化学量論量の $Li_xM_{1-x}O$ (xは0.5にほぼ等しいか、これより僅かに大きい)が得られる。制御された過剰のLiを有する前駆体は、前駆体内で $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ と $LiMnO_2$



の釣り合った量の混合物を使用することにより達成される。ボールミル後、得られた無秩序なロック塩相において、遷移金属原子価状態は同じ化学量論量の最終層状化相におけるのと同じである。さらに、Liは遷移金属陽イオンと充分に混合される。したがって、最終的な層状化相に対する平衡は、ガス相から酸素を添加することなく、生じ得るし、陽イオン拡散を長期に行う必要がない。さらに、最終焼結工程中の平衡化は非常に速い。

【0054】LiMnO<sub>2</sub>材料は、リチウム層中に置き換えられた遷移金属イオンを幾つか有する傾向がある。これは、自由形成エンタルピーへ部位エントロピーが貢献するからである。このエントロピーの働きは温度に依存する。温度が高い程、貢献度がより高い。したがって、高温では、リチウム層中に置き換えられた遷移金属の濃度が高い相になる傾向があり、遷移金属層にリチウムを取り込む利益を妨害する。このことは、従来技術のLiMnO<sub>2</sub>および置換LiMnO<sub>2</sub>材料について周知である。したがって、従来技術から、このような材料が、比較的低温で、および／または比較的短い加熱時間で調製されることがわかる。例えば、米国特許第5,626,635号(マツシタ,1997)によると、LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>化合物は800℃より低い温度で反応される。この特許によると、Niと置換されたMnを含む材料を800℃より高温で加熱すると、Mnは結晶構造のLi部位で置き換えられ、その結果、無秩序化し、放電容量およびサイクル寿命が短くなる。本発明の材料の重要な特性は、材料を、長時間および／または比較的高温(900℃以上)で焼結することができるということである。このような焼結工程は、実際には層状化構造を劣化させず、本発明の材料の電気化学的特性を改良する。この特性により、本発明の材料は多くの従来技術の材料およびこの製法から差別化される。

【0055】本発明の材料の別の利点は、熱安全特性を高めることである。マンガンは、コバルトまたはニッケルと比較すると、4価において比較的安定、すなわち、非反応性である。したがって、マンガンは、反応性Ni<sup>4+</sup>を希釈することにより、LiMnO<sub>2</sub>を基礎とする材料の安全性を改良する効果的なドーパントである。従来技術は、AlまたはMg+Tiの組み合わせを置換して同じ目的を達成するが、実際、このようなドーパントは、容量および／またはカソードの速度能力の損失をもたらす。カソードが高電子導電性を有する場合、リチウムの拡散が速くなるに過ぎない。ある原子価状態においてのみ安定なAlまたはMg等のドーパントに対して、マンガンは3+および4+の原子価において安定である。したがって、マンガンは、電子またはホールのホッピングを可能にすることにより、電子導電性に貢献する。AlまたはMgは同じようには貢献しない。したがって、AlまたはMgによるドーピングの場合より高いレベルのMnのドーピングを、電子導電性の損失な

く、反応性Ni<sup>4+</sup>の効果的に希釈することに利用できる。LiNiO<sub>2</sub>のマンガン置換は、理論的には最大放電容量を減少しない。LiNiO<sub>2</sub>では、ニッケルは3価である。全リチウムを抽出した場合、ニッケルの一当量が3+から4+の原子価状態に変わり、容量は285mAh/gとなるであろう。同じ最大容量は、理論的には、Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>において得られる。Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>では、ニッケルは2価、マンガンは4価であると考えられる。全リチウムを抽出すると、ニッケルの半分の当量が、2+から4+の原子価状態にチャージされ、同じ容量を生じる。

#### 【0056】比較例1

この例は、LiNiO<sub>2</sub>またはLiCoO<sub>2</sub>に対する余分なリチウム単独の添加により、これらの材料における層状化構造が改良されないことを例証的に示している。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>およびNi(OH)<sub>2</sub>はLi:Ni=1.05:1(試料1A)およびLi:Ni=1.25:1(試料1B)にて混合され、粉碎される。得られた粉末は、空气中で2日間、750℃で反応される。

【0057】Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>およびCoOはLi:Co=1.05:1(試料1C)およびLi:Co=1.25:1(試料1D)にて混合され、粉碎される。得られた粉末は、空气中で2日間、750℃で反応される。

【0058】4つの試料に対するX線回折パターン(CuK放射を使用し、フィリップスのX'Pert装置による)を図1示す。全材料は支配的にR-3m構造を有する層状化相であった。試料1A(LiNiO<sub>2</sub>)のX線パターンは、微量のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を示す。試料1Bのパターンは、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に関する強度ピークの増加を示す。このことから、過剰のリチウムはLiNiO<sub>2</sub>材料に取り込まれないことがわかる。これは、X線回折パターンを注意深く解析することにより確認される。その結果を表1に示す。ユニットセル体積は、一般式ユニットLiMO<sub>2</sub>に対して与えられる。試料1Aおよび1Bは、類似の格子定数およびR値を有する。ここで、実験的なR値は、101ピークの積分強度に対する006+102ピークの積分強度の比を計算することにより得られる。R値はリチウム層中のリチウム量xに以下の式により関連する。

【数1】

$$R = \frac{4(1.6-x)^2}{3-x^2}$$

したがって、1-xは、置き換えた遷移金属の数である。

【0059】したがって、R値は{Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>} [Ni]O<sub>2</sub>相の組成の見積もりを可能にする(表1参照)。試料1Aおよび1Bに対するR値は共に0.7以上であり、多量のニッケルがリチウム層上で置き換えられることを示している。遷移金属層中に付加的なリチウムを有する高層状化材料を得るために、リチウムを添加

することは、 $\text{LiNiO}_2$  に対して効果的ではないこと \* 【数2】  
が結論付けられる。

【0060】試料1Cおよび1Dは、単相材料であった。格子定数は同じである。注意深くX線回折パターンを解析することにより、付加的なリチウムが $\text{LiCoO}_2$  の遷移金属層に取り込まれることができるということに結論付けることができる。低ドーピング試料1C ( $\text{LiCoO}_2$  に近い化学量論量) は高層状化構造を有する。R値は、リチウム層に遷移金属がない層状化構造に対する理想的な値に近い。しかし、リチウムが多い試料1D (ほぼ $\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.89}\text{O}_2$  の化学量論量) は、層状化が低い。R値は大きく0.7である。組成 $\text{Li}_{1+y}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  および構造 $[\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  [ $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x-x'}\text{O}_2$ ] のカソードに対して、以下の関係が得られる。

\* 【表1】

実施例1の材料に関する構造データ

試料	a/A	c/A	体積/A <sup>3</sup>	R値	R=3m相の見積組成
1A	2.8883 ±0.0004	14.222 ±0.03	34.25 ±0.01	0.78	$[\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}]\text{O}_2$
1B	2.8872 ±0.0005	14.221 ±0.04	34.22 ±0.02	0.74	$[\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}]\text{O}_2$
1C	2.8173 ±0.0002	14.058 ±0.001	32.21 ±0.005	0.425	$[\text{Li}(\text{Co}_{0.97}\text{Li}_{0.03})]\text{O}_2$
1D	2.8178 ±0.0002	14.059 ±0.001	32.225 ±0.005	0.71	$[\text{Li}_{0.97}\text{Co}_{0.03}][\text{Li}_{0.03}\text{Co}_{0.97}]\text{O}_2$

## 【0063】実施例2および3

本発明の材料の遷移金属層に付加的なリチウムをドーピングすることにより、リチウム層に誤配置された遷移金属イオンが低濃度の層状化材料が得られることを、これらの例は示している。この有益な効果は、材料がCoを含む場合に増加する。Coの量が、全遷移金属の約10%より多い場合には、高層状化構造が熱力学的に好ましい。この場合、より長い反応時間により、誤配置された遷移金属が非常に少ない高層状化構造に向かう材料の平衡化が可能になる。

【0064】混合水酸化物 $[\text{Co}_x(\text{Mn}_z\text{Ni}_{1-x})_{1-x}]\text{O}_4(\text{OH})_2$  は、NaOH溶液を用いてMn-Ni-Coの硝酸塩溶液から共沈により調製できた。Z=約0.5であり、Co量は異なる(遷移金属の約5%、10%、16.7%) 3種の異なる混合水酸化物を調製した。沈殿物を集めて、空气中で120℃で乾燥した。その後、この沈殿を異なる化学量論量の $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を混合し、粉碎した。得られた粉末を空气中で36時間750℃で反応させた。最終試料の化学分析により以下の結果を得た。

【0065】試料2Aおよび2Bは組成 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}_{1-y}]\text{O}_2$  を有し、ここで $y=0.095$ および $y=0.134$ 、 $\text{M}=\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.10}$ であった。

【0066】試料2Cおよび2Dは組成 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}_{1-y}]\text{O}_2$  を有し、ここで $y=0.083$ および $y=0.123$ 、 $\text{M}=\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.10}$ であった。

$$R = \frac{4}{3} \frac{\{27(1-y)+3(1+y)-16\}^2}{\{27(1-y-2x)-3(1-y-2x)\}^2}$$

【0061】試料1Dの場合、リチウムが多い $\text{LiCoO}_2$  は多量の置き換えられたコバルト陽イオンをLi層上に有することを示している。その構造は、 $[\text{Li}_{0.87}\text{Co}_{0.13}][\text{Li}_{0.24}\text{Co}_{0.76}]\text{O}_2$  として見積もられる。

【0062】明らかに、リチウム単独による $\text{LiNiO}_2$  または $\text{LiCoO}_2$  のドーピングは、高層状化構造をもたらさない。しかし、続く例は、マンガンによる置換により遷移金属層にLiを有する高層状化材料が本発明の材料において得ることができることを示す。

【0067】試料2Eおよび2Fは組成 $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}_{1-y}]\text{O}_2$  を有し、ここで $y=0.064$ および $y=0.106$ 、 $\text{M}=\text{Mn}_{0.41}\text{Ni}_{0.41}\text{Co}_{0.18}$ であった。

【0068】全試料が単相であり、層状化 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造であった。図2は、X線パターンの2つの重要な領域を示している。回折パターンは、より規則的になり、Coの量が増えると、高層状化構造の特性となる。

特に、108と110のピーク間の分離および006と102のピーク間の分離がより大きくなる。X線回折データの注意深い解析により得られた構造データを表2のAに示す。試料2Aおよび2B、2Cおよび2D、および2Eおよび2Fの結果を比較すると、各組みの第2の試料は、Liがより多く、Coの全ドーピングレベルに対して、Liが多い試料はc/a比がより高いことを示す。付加的に導入されたLiは、より完全な層状化構造をもたらす。

【0069】試料2A-Fをさらに4日間750℃、空气中で焼結し、試料3A-Fを得る。焼結後の全試料は、単相であり、層状化 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造であった。図3は、X線パターンの2つの重要な領域を示す。この回折パターンは、より規則的になり、Coの量が増

えると、高層状化構造の特性となる。特に、108と110のピーク間の分離および006と102のピーク間の分離がより大きくなる。X線回折データの注意深い解析により得られた構造データを表2のBに示す。試料3Aおよび3B、3Cおよび3D、および3Eおよび3Fの結果を比較すると、各組みの第2の試料は、Liがより多く、Coの全ドーピングレベルに対して、Liが多い試料はc/a比がより高いことを示す。付加的に導入されたLiは、より完全な層状化構造をもたらす。

【0070】実験的に得られたR値（積分ピーク強度比）から、誤配置遷移金属陽イオンの濃度を見積もった。化学量論量のLi [Li<sub>1-x</sub>M<sub>1-x</sub>]O<sub>2</sub>、M=(Ni<sub>1-x/2</sub>Mn<sub>1-x/2</sub>)<sub>1-x/2</sub>Co<sub>1-x/2</sub>、を有する材料および式{Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>} [Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]O<sub>2</sub>に至るある陽イオン混合物（xM交換はxリチウムを配置する）に対して、Rは下式にしたがって、xおよびyに依存する。

【数3】

$$R = \frac{4}{3} \frac{\{(1-y) \cdot 26.6 + (1+y) \cdot 3 \cdot 16\}^3}{\{(1-y-2x) \cdot 26.6 - (1-y-2x) \cdot 3\}^3}$$

【0071】結果を表3および図4に示す。図4は、リチウムおよびコバルトをより多く含む試料が誤配置遷移金属陽イオンの濃度がより低いことを示している。36時間後および5日後の平衡状態を比較すると、コバルトのレベルが増加するのに伴って、試料は誤配置遷移金属陽イオンの濃度がより少ない層状化構造に向かって平衡化することがわかる。しかし、コバルトのドーピングが低過ぎる（全遷移金属の略10%より少ない）と、平衡状態は低層状化構造に向かう傾向になる。X線回折データのリートベルド法の改良は、誤配置陽イオンの同じ傾向と類似の濃度を示した。

【0072】全試料に対して、リチウムの化学量論およびコバルト含量が増加すると、誤配置陽イオンの程度がより低い傾向になる。十分な量（≥10%）のコバルトを用いたドーピングにより、誤配置陽イオンが非常に少ない相を熱力学的に安定化をもたらす。長い反応時間が、この好ましい平衡化形状に至るために必要である。したがって、この例は、大過剰なリチウム（Li [Li<sub>1-x</sub>M<sub>1-x</sub>]O<sub>2</sub>のxは0.11である）および多量のコバルトドーピングを伴った長い反応時間により、非常に少量（約1%）誤配置陽イオンを有する試料を調製することができる。

【0073】試料3D、2E、2F、3Eおよび3Fを含む電極を、80重量%の酸化物材料、12重量%のア

セチレンブラックおよび8重量%のポリ（ビニリデンフルオライド）を1-メチル-2-ピロリジノン（NMP）のスラリーとして混合することにより調製した。このスラリーをアルミニウム箔上にコーティングした。溶媒を蒸発させた後、このコーティングをアルミニウム箔上でプレスし、真空下、150℃でアニールした。その後、直径14mmの環状電極をコーティング箔からパンチングした。環状電極を個々に計量し、有効質量（アルミニウム基板の重量に対して補正された環状電極の全質量に、リチオ化金属酸化物材料により作られた電極重量のフラクションを掛けることによる）を計算した。その後、電極を真空下、150℃で乾燥し、微量の水分を除去し、アルゴン充填乾燥グローブボックス（cl p p m）に移した。

【0074】電極を、電気化学的電池に、アルゴン充填乾燥グローブボックス内で、2032ボタン電池ハードウェアを使用して、アノードとしては、厚さ0.38mmのリチウム箔の環状ディスク、および電極溶液（50重量%のエチレンカーボネート+50重量%のジメチレンカーボネート）中1MのLiPF<sub>6</sub>で濡らした多孔質ガラス遷移ディスクセパレーターを用いて組み立てた。

【0075】この方法で調製した電池を、室温（21℃）および高温（55℃）にて2.0および4.4Vの間を200回より多くサイクルした。一定の充電電流を4.4Vに達するまで流し、その後、電流が15mA/gより下がるまで、この電池を4.4Vに維持した。電池を一定の電流で2.5Vまで放電した。電池を、30mA/g（C/5レート）の電流速度でサイクル5まで充電および放電を行った。その後は、75mA/g（C/2レート）で行った。

【0076】材料3Fについて、最良の電気化学的特性を得た。それは、C/5レートで155mA/gの可逆容量を有した。C/2レートにおける容量は139mA/gであった。C/2レートで100サイクルの後、89%の容量を保持した。200サイクル後は、81%の容量を保持した。試料2Fは類似の初期容量を持っていたが、容量はサイクルにつれて、急速に消失した（50サイクル後に50%の保持であった）。この例によると、十分なリチウムを遷移金属層にドーピングし、付加的にコバルトを用いてドーピングし、焼結を長時間することにより、誤配置陽イオンを非常に少なく調製した材料は、優れた電気化学的特性を有するカソードが得られることを示している。

【表2】

10

20

30

40

## 実施例2および3の試料に関する構造データ

A) 反応(空気中、36時間)						
	2A	2B	2C	2D	2E	2F
$a_{hex}$	2.878±0.001	2.871±0.001	2.876±0.001	2.867±0.001	2.873±0.0005	2.887±0.0005
$c_{hex}$	14.279±0.007	14.259±0.01	14.281±0.007	14.247±0.01	14.259±0.003	14.257±0.004
体積	34.151±0.03	33.935±0.04	34.096±0.03	33.802±0.04	33.988±0.01	33.809±0.015
c:a比	1.0128	1.0137	1.0138	1.0143	1.0133	1.0140
R-ファクター	0.518	0.413	0.520	0.412	0.473	0.400
B) 反応(750℃における空気中、5d)						
	3A	3B	3C	3D	3E	3F
$a_{hex}$	2.882±0.001	2.875±0.001	2.881±0.001	2.872±0.001	2.874±0.0005	2.889±0.0005
$c_{hex}$	14.292±0.005	14.271±0.007	14.298±0.006	14.239±0.006	14.268±0.003	14.257±0.003
体積	34.277±0.02	34.089±0.03	34.281±0.025	33.952±0.025	34.015±0.01	33.888±0.01
c:a比	1.0121	1.0131	1.0130	1.0135	1.0134	1.0145
R-ファクター	0.507	0.450	0.482	0.428	0.448	0.387

【表3】

実験的Rファクターから得られた実施例2及び3の  
 $\{Li_{1-x}M_x\}[Li_{y+x}M_{1-x-y}]O_z$  試料に  
 における置換陽イオンの濃度

	2A	2B	2C	2D	2E	2F
x	6.64%	4.04%	6.34%	3.08%	3.81%	1.72%
	3A	3B	3C	3D	3E	3F
x	6.23%	5.2%	4.82%	3.77%	2.6%	1.1%

【0077】組成 $Co_{0.9}Mn_{0.1}Ni_{0.1}O_{2.0}$  (OH)の混合水酸化物を、実施例2および3で説明したようにして調製し、 $Li_2CO_3$ と1.1のLi対1の遷移金属の化学量論比で、2日間、970℃、空気中で反応させた。結晶構造データを表4に示す。その材料からなるカソードを調製し、実施例2および3で記載したように試験した。22℃で、その材料は16サイクルで167mA/g容量をしめし(ここで、電流レートは30mA/gであった)、18サイクルで150mA/g容量を示した(ここで、電流レートは150mA/gであった)。100サイクル以上で、容量のロスは4%より少なかった。サイクル196(30mA/g)における放電容量は161mA/gであった。したがって、材料は、高い容量、レート容量および容量保持を示した。これは、高層状化構造と関連があり、高温での比較的長い焼結時間を使用するミクロ構造上の有益な効果に関連する。

【表4】

## 実施例4の試料に関する結晶構造パラメータ

$a_{hex}$ (Å)	2.879±0.0001
$c_{hex}$ (Å)	14.286±0.001
体積 (Å <sup>3</sup> )	34.180±0.003
c/a	1.0129
R-ファクター	0.494
Li部位の置換量M	4.2%

【0078】実施例5

この実施例では、本発明の材料は、リチウム源を $M_2O$

型のスピネル構造を有する前駆体を反応させることにより、また、付加的なリチウムを層状化 $NaFeO_2$ 構造を有する組成 $Li_{1-x}MO_2$ の前駆体を反応させることにより調製できることを示す。

20 【0079】 $M_2O_4$  (ここで、 $M = (Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{5/6}Co_{1/6}$ )を、実施例2および3で記載したようにして調製した混合水酸化物( $(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{5/6}Co_{1/6}$ )から、この水酸化物を2日間1000℃で空気中で加熱することにより調製した。 $M_2O_4$ 化合物を $Li_2CO_3$ と混合し、表示組成 $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$  ( $x=0.11$ )を得た。混合粉末を5日間、750℃、空気中で反応させ、試料5Aを得た。実施例4の材料を付加的な $Li_2CO_3$ と混合し、表示組成 $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$  ( $y=0.11$ )を得て、5日間、750℃、空気中で反応し、試料5Bを得た。実施例4の材料を、付加的な $Li_2CO_3$ と混合し、表示組成 $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$  ( $y=0.09$ )を得て、5日間、750℃、空気中で反応させ、試料5Cを得た。図5は、前駆体と、最終相5Aおよび5Bの回折パターンを示す。試料5Cは試料5Bのパターンと類似のパターンを示した。 $\alpha-NaFeO_2$ 構造を有する単相高層状化 $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$ を、全ての場合において得た。試料5Bおよび5Cは試料5Cよりも、より結晶化している。これは、応力のために、ピークの広がりを示す。試料5Bおよび5Cの回折パターンは、20~22度2θで、試料5Aの強度よりも、低い強度を示し、 $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$ の遷移金属層の付加的なLiが良好に混合されることを示す。

【0080】これらの試料に対する構造データは表5に示す。全試料は高層状化し、高いc/a比を有する。しかし、試料5Aに対するより高いc/aおよびより小さいRファクターにより、これは、試料5Bまたは5Cより僅かに良好な層状構造を有することがわかる。 $M = (Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{5/6}Co_{1/6}$ に対する

R、xおよびy間の関係は以下になる。

【数4】

$$R = \frac{4}{3} \frac{\{26.6(1-y) - 3(1+y)\}^2}{\{26.6(1-y-2x) + 3(1-y-2x)\}^2}$$

【0081】101、102、および006のピークの積分強度から得た実験的なR値を使用して、試料5Aの構造を $\{Li_{0.971}Mn_{0.029}\}[Li_{0.14}Mn_{0.86}]O_2$ として計算する。試料5Bの構造を

$\{Li_{0.971}Mn_{0.029}\}[Li_{0.14}Mn_{0.86}]O_2$ として計算する。試料5Cの構造を $\{Li_{0.971}Mn_{0.029}\}[Li_{0.14}Mn_{0.86}]O_2$ として計算する。試料5Cの構造を $\{Li_{0.971}Mn_{0.029}\}[Li_{0.14}Mn_{0.86}]O_2$ として計算する。試料5Cの構造を $\{Li_{0.971}Mn_{0.029}\}[Li_{0.14}Mn_{0.86}]O_2$ として計算する。

実施例5の試料に関する構造データ

	5A(Li <sub>0.971</sub> Mn <sub>0.029</sub> ) <sub>2</sub>	5B(Li <sub>0.971</sub> Mn <sub>0.029</sub> ) <sub>2</sub>	5C(Li <sub>0.971</sub> Mn <sub>0.029</sub> ) <sub>2</sub>
a <sub>hex</sub> (Å)	2.8682±0.0003	2.8689±0.0001	2.8717±0.0001
c <sub>hex</sub> (Å)	14.259±0.002	14.256±0.001	14.264±0.001
体積 (Å <sup>3</sup> )	33.861±0.008	33.868±0.004	33.955±0.005
c/a	1.0148	1.0143	1.0139
R-ファクター	0.417	0.418	0.436
Li部位のM	2.9%	2.9%	3.0%

【表6】

試料5Bおよび5Cに関する電気化学的試験の結果

	試料5B	試料5C
サイクル3における放電容量(30mA/g)	183mAh/g	170mAh/g
サイクル18における放電容量(30mA/g)	159mAh/g	184mAh/g
サイクル18における放電容量(150mA/g)	149mAh/g	153mAh/g
サイクル98における放電容量(30mA/g)	150mAh/g	161mAh/g
サイクル98における放電容量(150mA/g)	138mAh/g	148mAh/g

#### 【0082】実施例6

この実施例では、本発明の材料は高エネルギーボールミルにより調製された前駆体からも合成できることを示している。この実施例は、特に、ボールミルによるロック塩型の前駆体の調製に焦点をおいている。この前駆体は、酸素および所望の化学量論比のリチウムを含む全陽イオンを含み、原子スケールで十分に混合されている。層状化相をもたらす最終反応は、長時間にわたる陽イオンまたは酸素の拡散を必要としない。したがって、工程が早く、反応時間が短縮化される。

【0083】調製は2工程で行われた。すなわち、ロック塩型の酸化物を、原子スケールで十分に混合された酸素および陽イオン（リチウムを含む）を用いて高エネルギーボールミルを使用して調製し；この前駆体を焼結して、最終層状化相を得る。

【0084】 $Li_2MnO_3$ （すなわち $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ ）、 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 、および $LiCoO_2$ の粉末を空气中で従来の固体状態反応により調製した。 $LiMnO_2$ を従来の固体状態反応により $N_2$ 流中で調製した。受容体として $Al_2O_3$ を使用した。

【0085】 $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 、 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 、および $LiMnO_2$ 、

\*  $i_{0.007}Mn_{0.003}\}[Li_{0.121}Mn_{0.879}]O_2$ として計算する。リチウム層上の誤配置遷移金属陽イオンの濃度が低いことにより、良好な電気化学的特性が得られる。試料5Bまたは5Cを伴ったカソードを、実施例2および3に記載したような方法を使用して、調製し、試験した。そして、優れた電気化学的特性が示され、表6に示す。C/5、C/2、Cおよび2Cレートにおける、カソードとしての試料5Cの電池の放電電圧特性を図6に示す。

【表5】

および $Al_2O_3$ の粉末を混合して、表示化学量論 $Li_{1.005}Mn_{0.995}Ni_{0.895}Co_{0.105}Al_{0.007}O_{2.008}$ を得た。少量過剰な酸素は、実際、ボールミル中の、ロック塩型の混合酸化物（化学量論のMO、ここで、 $M=Li_{0.995}Mn_{0.005}Ni_{0.895}Co_{0.105}Al_{0.007}O_{2.008}$ ）への反応を阻害しない。図7のAは、15時間ボールミルを行った後のX線回折パターンを示す。回折パターンのピークは、広く、非常に小さい粒を示す。結晶構造は、主に無秩序なロック塩型のMOであるが、低程度の遷移金属秩序（恐らく低温 $LiCoO_2$ に対して知られているような立方スピネル型の構造中）は18.5度2θにおけるピークにより示される。

【0086】ボールミルで粉砕した粉末を、付加的なリチウムを添加することなく、24時間、800℃で熱処理に付した。最終材料のX線回折パターンを図7のBに示す。この材料は、43.7度2θにおける小さいショルダーピークにより示される非常に少量の不純物を含む。しかし、主相は所望の層状化 $NaFeO_2$ 構造を有する単相である。六方晶系のc軸は14.283±0.0015であり、a軸は2.874±0.0002Åであり、c:a比は1.0144となる。

【0087】実施例7

この実施例では、本発明の材料が、市販の $\text{LiCoO}_2$  および $\text{Co-Mg-Ti}$ をドープした $\text{LiNiO}_2$ よりも、より安全であることを示す。 $\text{LiCoO}_2$  および $\text{Co-Mg-Ti}$ をドープした $\text{LiNiO}_2$ は、ドープしない $\text{LiNiO}_2$ よりもかなり安全であることが知られている。この実施例では、本発明の遷移金属層に $\text{Li}$ を添加することにより生じる $\text{Mn}$ 置換の重要な利点が、安全性を改良したカソードを得ることにあることを示す。

【0088】カソードを、市販の $\text{LiCoO}_2$ 材料(BET表面積 $0.48\text{m}^2/\text{g}$ )、市販の $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ (BET表面積 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ )、および実施例5の試料5BLi $[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$ 、ここで $\text{M}=(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ 、(BET表面積 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ )を使用して調製した。カソードを作るために、スラリーを、スーパーSカーボン(70mg)および700mgのカソードの充分に振とうした混合物を、250mgのDBP(ジブチルフタレート)で混合した2.2gの乾燥アセトン中に溶かした180mgの8キナルフレックス(Kynarflex)共重合体からなる溶液に添加することにより調製した。このスラリーをガラスプレート上にドクターブレードを使用してテープキャストした。乾燥後、前記シートを無水エチルエーテルで3回洗浄し、DBPを除去した。その後、カソードディスクをパンチングした。電池を実施例3に記載したのと同様にして調製した。ただし、EC/DEC(50/50比)を電解溶媒として、EC/DMCの代わりに使用した。

【0089】 $\text{LiCoO}_2$ を含む電池を充電し、放電

し、再充電して4.2Vにした。 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ を含む電池を4.3V

に充電し、再充電して4.2Vにした。 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ を含む電池を4.3V

に充電し、再充電して4.2Vにした。 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ を含む電池を4.3Vに充電し、再充電して4.2Vにした。

【表7】  
カソードに対する安全性の見積り

	充電電圧(V)	第2サイクル充電容量(mAh/g)	発熱反応の開始(°C)	放熱量(J/g)
比較用カソード				
$\text{LiCoO}_2$	4.2	148	210-225	380 <sup>*</sup> , 580 <sup>**</sup>
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$	4.3	175	220-335	380 <sup>*</sup> , 880 <sup>**</sup>
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$	4.5	188	180-230	820 <sup>**</sup>
発明品				
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$	4.3	154	315	120
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$	4.4	165	305	180
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$	4.5	184	300	>100 <sup>***</sup>

\* ショルダーおよび第1ピーク

\*\* ショルダーおよび全ピーク

\*\*\* 爆発の可能性有

【0092】以上の記載は、単に、本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 比較例1の(B)「リチウムが多い」 $\text{LiCoO}_2$ 試料1Cおよび1Dおよび(A)「リチウムが多い」 $\text{LiNiO}_2$ 試料1Aおよび1BのX線回折パターン。

\* 3Vおよび4.5Vに充電し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$ ( $\text{M}=(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ )を4.3V、4.4Vおよび4.5Vに充電した。電流はC/15レートに対応した。電池は、約2時間、高い電圧に維持した。DSC測定前の電気化学的充電を図8に示す。再充電の充電容量は表7に示す。

【0090】前記電池をアルゴン充填グローブボックス中で、電池を短絡しないように注意して開けた。前記カソードを除去し、約1分乾燥した。その後、各電極の半分を小さいDSC-アルミニウム缶に入れ、空気密にクリンプした。アルミニウム缶を前記グローブボックスから出し、アルゴン流中で示差走査熱量(DSC)測定を、5K/分の傾斜を使用して行った。図9はその結果を示す。

【0091】全材料は発熱反応を示す。高温での放熱量が少ないことは、安全性の向上を示す。 $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ は $T=220\sim 240^\circ\text{C}$ および $T=200\sim 240^\circ\text{C}$ の温度でそれぞれ発熱を示す。充電した $\text{LiCoO}_2$ について得られたデータは文献(D. D. McNeil, J. R. Dahn)から得たデータと比較する。本発明の材料である $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$ は、充電の深さに応じて300から320で単一の熱変化を示す。過充電カソード(4.5V)でさえ、高温の300°Cにおいて、第1の発熱を示す。 $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ と比較すると、より少ない熱を、より高い温度で放出する。その結果は、表7に示す。 $\text{Li}$ が多く、マンガン置換材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$ は安全特性を大幅に改良する。

【表7】

カソードに対する安全性の見積り

	充電電圧(V)	第2サイクル充電容量(mAh/g)	発熱反応の開始(°C)	放熱量(J/g)
比較用カソード				
$\text{LiCoO}_2$	4.2	148	210-225	380 <sup>*</sup> , 580 <sup>**</sup>
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$	4.3	175	220-335	380 <sup>*</sup> , 880 <sup>**</sup>
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$	4.5	188	180-230	820 <sup>**</sup>
発明品				
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$	4.3	154	315	120
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$	4.4	165	305	180
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$	4.5	184	300	>100 <sup>***</sup>

\* ショルダーおよび第1ピーク

\*\* ショルダーおよび全ピーク

\*\*\* 爆発の可能性有

【0092】以上の記載は、単に、本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 比較例1の(B)「リチウムが多い」 $\text{LiCoO}_2$ 試料1Cおよび1Dおよび(A)「リチウムが多い」 $\text{LiNiO}_2$ 試料1Aおよび1BのX線回折パターン。

ン。

【図2】 実施例2において記載したようにして調製された試料2A-FのX線回折パターン。

【図3】 実施例3において記載したようにして調製された試料3A-FのX線回折パターン。

【図4】 実施例2および3において記載したように、



yおよびコバルト含量の関数として $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}_{1-y}]\text{O}_2$  ( $\text{M} = (\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x$ ) における誤配置陽イオンの濃度。

【図5】 実施例5において記載されたようにして調製された最終的な $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}_{1-y}]\text{O}_2$  ( $\text{M} = (\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ ,  $y=0.1$ ) 材料5Aおよび5Bおよび前駆体のX線回折パターン(挿入部分は層状化 $\text{NaFeO}_2$ 構造を有する相に対する領域35~46度の拡大図を示す)。

【図6】 異なるレートに対する試料5Cの放電電圧特性。

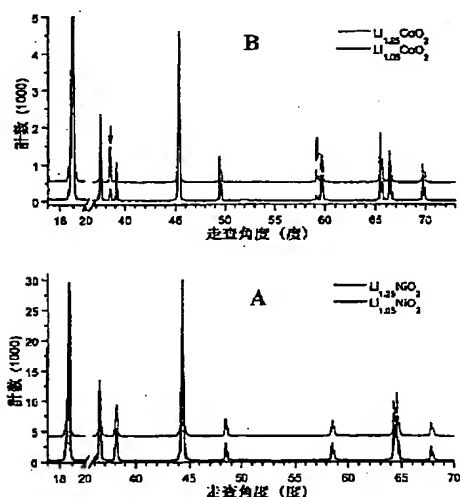
【図7】 実施例6において記載したようにして調製した、(B) 最終材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.97}\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.07}]\text{O}_2$ 、および \*

\* (A) ボールミルで粉碎したロック塩型前駆体 $\text{Li}_{0.525}\text{Mn}_{0.185}\text{Ni}_{0.185}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.035}\text{O}$ のX線回折パターン。

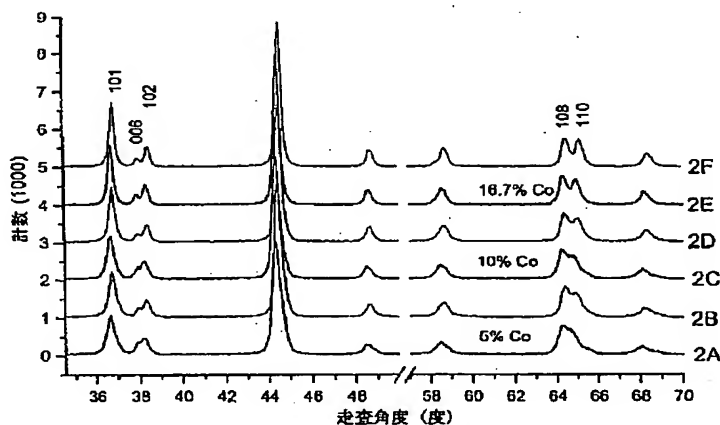
【図8】 DSC測定前の実施例7の $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$  および $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$  カソードの充電レジーム。

【図9】 実施例7記載の、4.3、4.4および4.5Vに充電された $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{M}_{0.89}]\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ ) に対する、4.3Vおよび4.5Vに充電された市販の $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$  に対する、および4.2Vに充電された市販の $\text{LiCoO}_2$  に対するDSC結果。

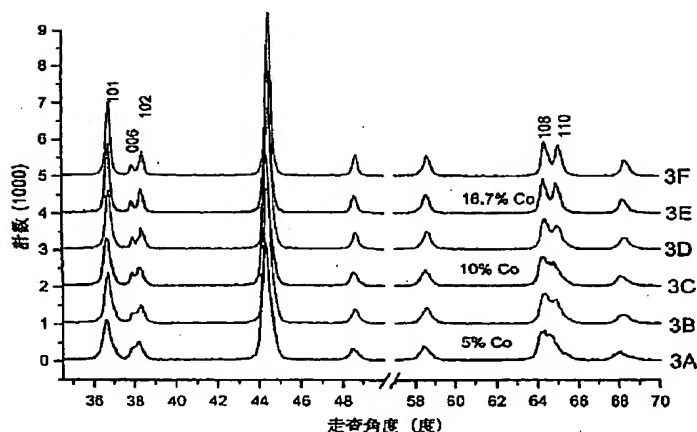
【図1】



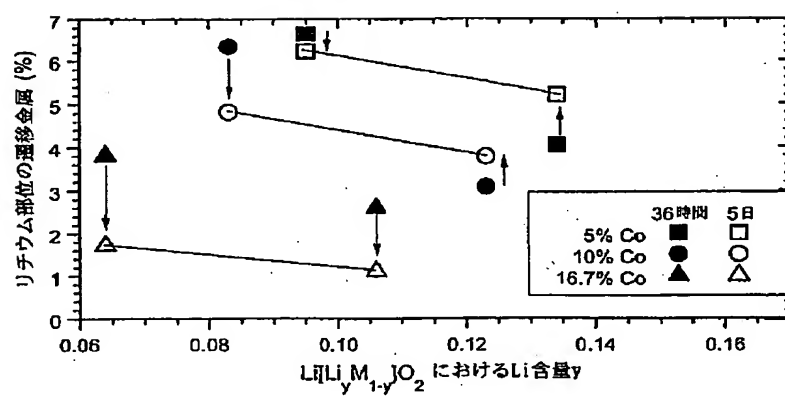
【図2】



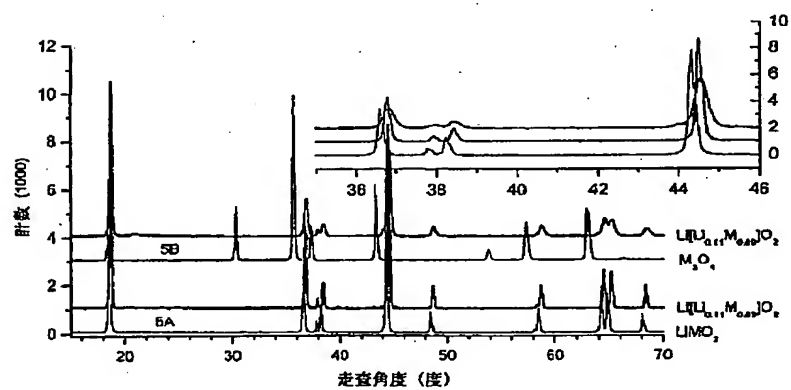
【図3】



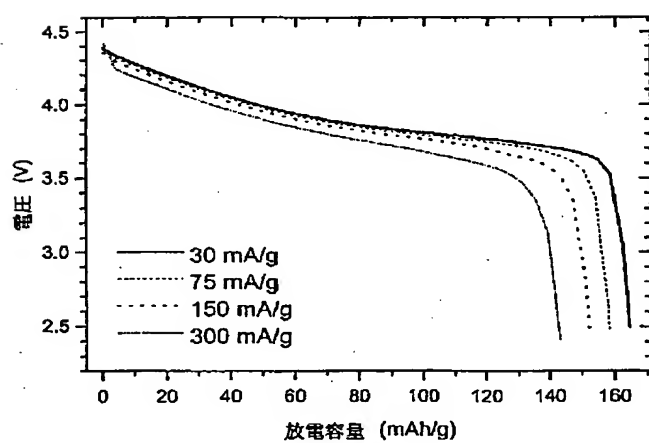
【図4】



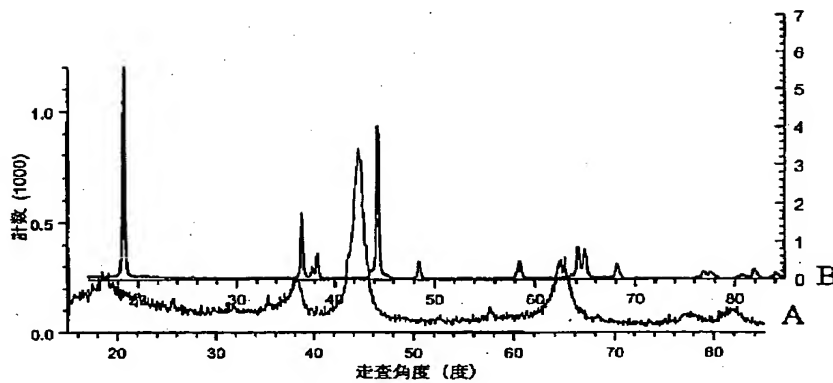
【図5】



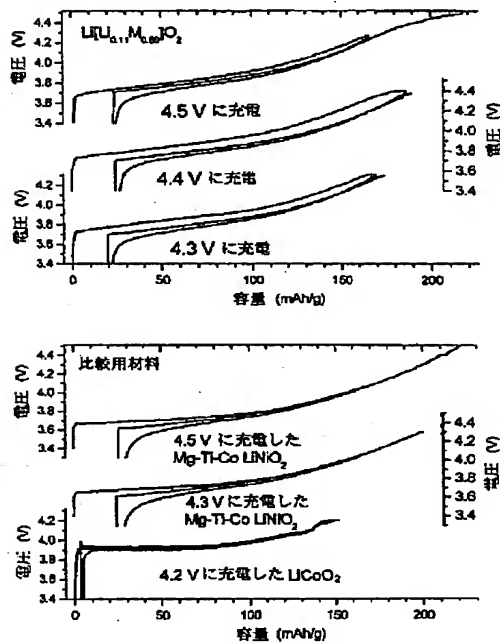
【図6】



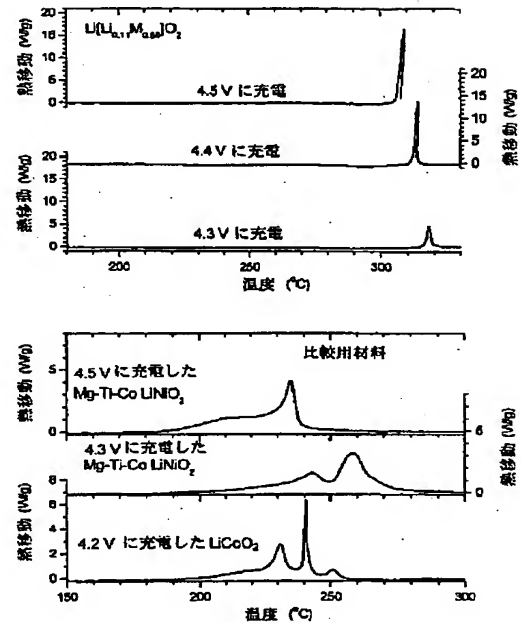
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 イェンス マーティン ボールセン  
ニュージーランド国 マヌカウ クローヴ  
ァー パーク チャーシティ アヴェニュー  
ー 1/43

(72)発明者 ローン イェン キーウ  
ニュージーランド国 オークランド マウ  
ント ウェリントン ウォーターズ ロード  
11  
(72)発明者 ブレット グレーム アンムンゼン  
ニュージーランド国 オークランド アー  
チヒル プリスベイン ストリート 22

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AC08 AD06  
AE05  
5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL06  
AL12 AM03 AM05 AM07 CJ02  
CJ08 CJ28 DJ17 EJ01 EJ04  
EJ12 HJ02 HJ14  
5H050 AA07 AA08 AA15 BA16 BA17  
CA08 CA09 CB12 EA08 EA23  
FA19 GA02 GA05 GA10 GA27  
HA02 HA14 HA20